

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-094017

(43)Date of publication of application : 16.04.1993

(51)Int.Cl. G03F 7/039
 G03F 7/004
 H01L 21/027

(21)Application number : 03-253523 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.10.1991 (72)Inventor : AOSO TOSHIAKI
 KOKUBO TADAYOSHI

(54) PHOTORESISTIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive compsn. having high sensitivity, optitude for a short wavelength light source and excellent resolution.

CONSTITUTION: The positive photosensitive compsn. consists of 0.5–80wt.% of a compd. (a), 0.01–20wt.% of disulfon compd. (b) expressed by formula, and 5–99.49wt.% resin (c) which is insoluble in water but soluble in alkali water. The compd. (a) has at least one group which decomposes by acid and the solubility of the compd. (a) is increased by the action of acid in an alkali developer. The compd. (a) is a low mol.wt. compd. having ≤ 2000 mol.wt. This photosensitive compsn. has $\geq 150^{\circ}\text{C}$ boiling point, and a $1\mu\text{m}$ -thick film of this compsn. has ≤ 1.4 optical density for 248nm wavelength. This optical density for 248nm is decreased with the irradiation of 248nm wavelength light compared with a unirradiating state. In formula, R₁ and R₂ may be the same or different substd. or unsubstd. alkyl, alkenyl, or aryl groups.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.05.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2764771

[Date of registration] 03.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 09-09831

[Date of requesting appeal against examiner's]

18.06.1997

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

03.04.2005

JP05094017

Publication Title:

JP05094017

Abstract:

Abstract not available for JP05094017 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-94017

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	5 0 1	7124-2H		
7/039				
7/004	5 0 3	7124-2H		
H 0 1 L	21/027			
		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 28 頁)

(21)出願番号 特願平3-253523

(22)出願日 平成3年(1991)10月1日

(71)出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者 青合 利明
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内
(72)発明者 小久保 忠嘉
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内
(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54)【発明の名称】 感光性組成物

(57)【要約】

【構成】 (a) 酸により分解し得る基を少なくとも1個有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する化合物0.5~80wt%、(b) 下記一般式(I)で示されるジスルホン化合物0.01~20wt%、及び(c)水不溶でアルカリ水に可溶な樹脂5~99.49wt%から*
R¹ - SO₂ - SO₂ - R²

式中R¹、R²は同一でも相異していてもよく、置換又は未置換のアルキル、アルケニル、又はアリール基を示す。

*なる組成物において、上記(a)の化合物が分子量2,000以下の低分子化合物で、沸点が150℃以上であり、該組成物の1μmの皮膜の光学濃度が248nmで1.4以下であり、且つ248nm光照射により248nmの光学濃度が未照射時の値よりも低下することを特徴とするポジ型感光性組成物。

(I)

【効果】 高感度であり、短波長光源に対する適性があり、解像力に優れている。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 酸により分解し得る基を少なくとも1個有し、アルカリ現像液中の溶解度が酸の作用により増大する化合物0.5～8.0wt%、
 (b) 下記一般式(I)で示されるジスルホン化合物0.01～2.0wt%、及び
 (c) 水不溶でアルカリ水に可溶な樹脂5～99.49wt%*



式中R¹、R²は同一でも相異していてもよく、置換又は未置換のアルキル、アルケニル、又はアリール基を示す。

【請求項2】 上記化合物の酸分解性基が-COO-A、又は-Ar-O-B基で示されることを特徴とする請求項(1)のポジ型感光性組成物。ここでAは-C(R³)(R⁴)(R⁵)、-Si(R³)(R⁴)(R⁵)又は-C(R⁶)(R⁷)-OR⁸基を示す。BはA又は-CO-O-A基を示し、Yは単結合又は二価の芳香族基を示す。R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、又はアリール基を示し、R⁸はアルキル、又はアリール基を示す。但し、R³～R⁵のうち、少なくとも2つは水素原子以外の基であり、またR³～R⁵、及びR⁶～R⁸のうちの2つの基が結合して環を形成してもよい。Arは單環又は多環の2価の芳香族基を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアルカリ可溶性樹脂、酸により分解しアルカリ可溶性になる化合物、及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、特定の酸発生剤からなる紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、γ線、シンクロトロン放射線等の輻射線に感応する感光性樹脂組成物に関するものである。就中フォトレジストに関するものであり、特に高い解像力と感度、更に良好な保存安定性をそなえた微細加工用フォトレジスト組成物に関するものである。本発明によるフォトレジストは半導体ウエハー、またはガラス、セラミックス、金属等の基板上にスピンドル塗布法またはローラー塗布法で0.5～3μmの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線照射などにより焼き付け、現像してポジ画像が得られる。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングする事により基板にパターン状の加工を施す事ができる。代表的な応用分野にはICなどの半導体製造工程、液晶、サーマルヘッドなどの回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程などがある。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジ

*からなる組成物において、

上記(a)の化合物が分子量2,000以下の低分子化合物で、沸点が150℃以上であり、

該組成物の1μmの皮膜の光学濃度が248nmで1.4以下であり、且つ248nm光照射により248nmの光学濃度が未照射時の値よりも低下することを特徴とするポジ型感光性組成物。

(I)

アジド置換化合物として米国特許第3666473号、米国特許第4115128号及び米国特許第4173470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾールーホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィー」(L. F. Thompson「Introduction to Microlithography」) (ACS出版、No. 2 19号、p 112～121)に記載されている。

【0003】結合剤としてのノボラック樹脂は、膨潤することなくアルカリ水溶液に溶解可能であり、また生成した画像をエッチングのマスクとして使用する際に特にプラズマエッチングに対して高い耐性を与えるが故に本用途に特に有用である。また、感光物に用いるナフトキノンジアジド化合物は、それ自身ノボラック樹脂のアルカリ溶解性を低下せしめる溶解阻止剤として作用するが、光照射を受けて分解するとアルカリ可溶性物質を生じてむしろノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高める働きをする点で特異であり、この光に対する大きな性質変化の故にポジ型フォトレジストの感光物として特に有用である。

【0004】これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、1.5μm～2μm程度までの線幅加工に於ては充分な成果をおさめてきた。しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於ては1μm以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされる様になってきている。かかる用途に於ては、特に高い解像力、露光マスクの形状を正確に写しとる高いパターン形状再現精度及び高生産性の観点からの高感度を有し更に保存安定性に優れたフォトレジストが要求されている。

【0005】高い解像度を達成するためにキノンジアジド感光基の含量を高める試みがなされている。例えば特開昭60-158440号には高トリエステル含量の感光物を用いる方法が記載されている。また特開昭61-118744号には感光物1分子中に含まれるキノンジアジド感光基の個数を高める試みもなされている。しかしこれらの感光物は通常用いられる溶剤に不溶性であったり、また溶解した場合においてもフォトレジスト組成

物の保存中に、析出物が生成しフォトファブリケーション工程やデバイス製造工程において故障の原因となり、得率が悪化する問題があった。このような感光物の析出を防止するために特開昭61-260239号には溶解性パラメータ11~12の有機溶剤を添加する方法が記載されている。しかしジメチルスルホキシド等の溶剤を使用しているためにレジスト組成物の保存安定性が悪く、感度や解像力が経過日数に従って大きく変化する欠点を有している。

【0006】また高い解像度を達成する為に、使用する光源の短波長化が考えられている。即ち、従来のg線(436nm)、1線(365nm)からDeep-UV光(200~300nm)、KrFエキシマーレーザー(248nm)の使用が検討されているが、良好な形状のレジストパターンを形成する上で上記波長に対応する為には、この波長領域での吸収が小さく、且つ露光の際、露光波長におけるブリーチ性が大きいことが必要となる。しかし、従来のナフトキノンジアジド感光物の場合、Deep-UV領域での吸収が大きく、ブリーチ性も小さい為、光源の短波長化の要望に対応し得ないのが実状であった。

【0007】更にこれらのキノンジアジド化合物は、活性光線の照射により分解を起こして5員環のカルボン酸を生じ、アルカリ可溶性となる性質が利用されるものであるが、いずれも感光性が不十分であるという欠点を有する。これは、キノンジアジド化合物の場合、本質的に量子収率が1を越えないということに由来するものである。

【0008】キノンジアジド化合物を含む感光性組成物の感光性を高める方法については、今までいろいろと試みられてきたが、現像時の現像許容性を保持したまま感光性を高めることは非常に困難であった。一方、キノンジアジド化合物を用いてポジティブに作用させる感光性組成物に関して、いくつかの提案がされている。その1つとして、例えば特公昭56-2696号に記載されているオルトニトロカルボノールエステル基を有するポリマー化合物が挙げられる。しかし、この場合も、キノンジアジドの場合と同じ理由で感光性が十分とは言えない。また、これとは別に接触作用により活性化される感光系を使用し、感光性を高める方法として、光分解で生成する酸によって第2の反応を生起させ、それにより露光部を可溶化する公知の原理が適用されている。

【0009】このような例として、例えば光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO、N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシリイミノ炭酸化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、

主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)などを挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越える為、高い感光性を示す。同様に室温下経時では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、同60-3625号、同62-229242号、同63-36240号、Polym. Eng. Sci., 23巻、1012頁(1983)、ACS. Sym. 242巻、11頁(1984)、Semiconductor World 1987年、11月号、91頁、Macromolecules, 21巻、1475頁(1988)、SPIE, 920巻、42頁(1988)、などに記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニルなど)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も、高感度を有し、且つナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得るが、一方で併用する酸発生剤が光ブリーチしない為、良好な形状のレジストパターンを得るには十分ではなかった。特定の酸発生剤としてジスルホン化合物の使用については、特開昭61-166544号並びに西独特許第3804533号に、シリルエーテル化合物との組合せ系が記載されているが、前者においては、Deep-UV領域での吸収が大きく、後者では露光部のアルカリ現像性、及び未露光部の現像液に対する溶解阻止性が十分ではないという問題点があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決し、特に半導体デバイスの製造において、高感度で且つ高い解像力を有するフォトレジスト組成物を提供することを目的とする。更に詳しくはDeep-UV領域での吸収が小さく、更にこの領域での光ブリーチ性が大きい、短波長光源に対応し得るフォトレジスト組成物を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し、銳意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、(a)酸により分解し得る基を少なくとも1個有し、アルカリ現像液中の溶解度が酸の作用により増大する化合物0.5~8.0wt%、(b)下記一般式で示されるジスルホン化合物0.01~2.0wt%、及び(c)水不溶でアルカリ水に可溶な樹脂5~99.49wt%からなる組成物において、上記(a)の化合物が分子量2,000以下の低分子化合物で沸点が150℃以上であり、該組成物の1μmの皮膜の光学濃度が248nmで1.4以下であり、且つ248nm光照射により248nmの光

学濃度が未照射時の値よりも低下することを特徴とする
ポジ型感光性組成物を提供するものである。*



式中 R^1 、 R^2 は同一でも相異していてもよく、置換又は未置換のアルキル、アルケニル、又はアリール基を示す。以下、本発明の感光性組成物の各成分について説明する。

成分(a) (酸により分解し得る化合物)

本発明の成分(a)は、酸により分解し得る基を少なくとも1個有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する化合物である。

【0013】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基としては、 $-COO-A$ 、又は $-Ar-O-B$ で示される基が挙げられる。ここでAは $-C(R^3)(R^4)(R^5)$ 、 $-Si(R^3)(R^4)(R^5)$ 又は $-C(R^6)(R^7)-OR^8$ 基を示す。BはA又は $-CO-O-A$ 基を示し、Yは単結合又は二価の芳香族基を示す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、又はアリール基を示し、 R^8 はアルキル、又はアリール基を示す。但し、 R^3 ～ R^5 のうち、少なくとも2つは水素原子以外の基であり、また R^3 ～ R^5 、及び R^6 ～ R^8 のうちの2つの基が結合して環を形成してもよい。 $-Ar-$ は単環、又は多環の2価の芳香族基を示す。

【0014】好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基などである。更に該化合物(a)の分子量は2,000以下、

* 【0012】

10

20

30

(I)

好ましくは1,200以下であり、且つ沸点が150℃以上の化合物である。

【0015】具体的には特開昭60-37549号、特開平1-106038号記載のシリルエーテル化合物、特開昭51-120714号、特開平1-106040号、並びに特開平1-106041号記載のアセタール化合物、特開昭60-3625号記載のクミルエステル化合物、特開昭55-12995号記載のエノールエーテル化合物、特開昭62-27827号記載のt-ブチルエーテル、t-ブチルエステル、並びにt-ブチルカーボネート化合物が挙げられる。

【0016】この他、特開平2-177031号記載の β -ジカルボニル化合物のモノケタール体、特開平2-181150号記載の β -ケト酸エステル化合物、特開平2-181151号記載のマロン酸エステル化合物、特開平3-107163号記載のスピロオルソカーボネート化合物、特開平3-153257号記載のカルバメート化合物、ヨーロッパ特許412457号記載のアンモニウム塩基を有する化合物、ヨーロッパ特許424124号記載のテロラヒドロピラニルエーテル化合物並びに特開平3-17653号記載の化合物なども本発明の酸分解性基を有する化合物(a)として使用できる。

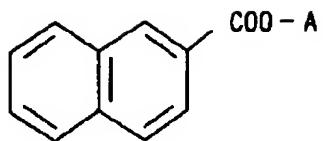
【0017】本発明の成分(a)の好ましい化合物例を以下に示すが、本発明の化合物がこれに限定されるものではない。

【0018】

【化1】

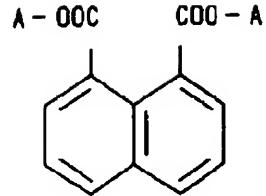
7

(a-1)

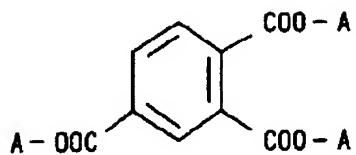


8

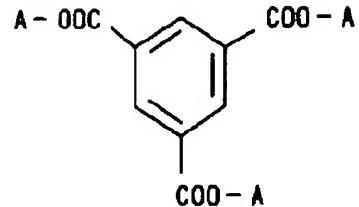
(a-2)



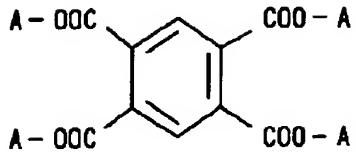
(a-3)



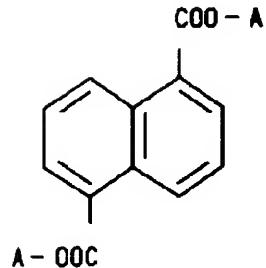
(a-4)



(a-5)



(a-6)

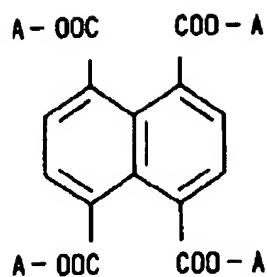


【0019】

【化2】

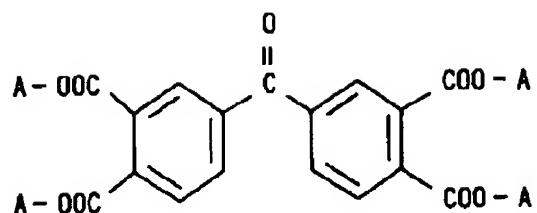
9

(a-7)

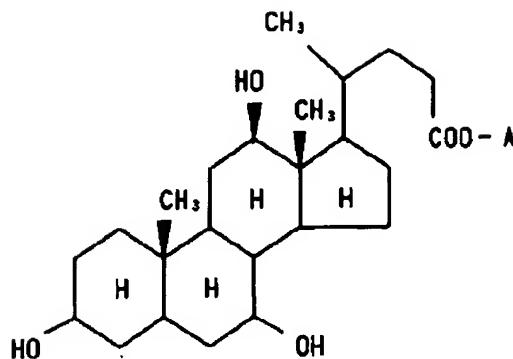


10

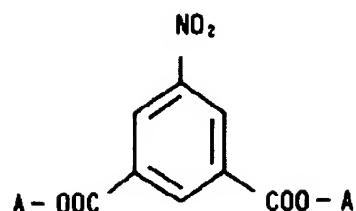
(a-8)



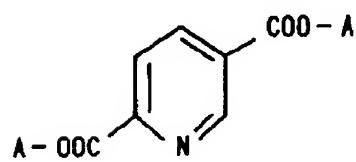
(a-9)



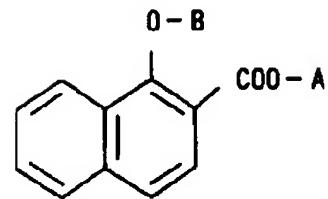
(a-10)



(a-11)



(a-12)

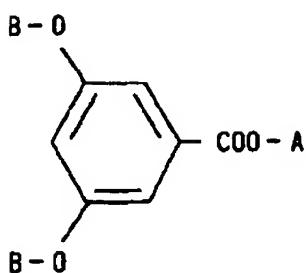


【0020】

【化3】

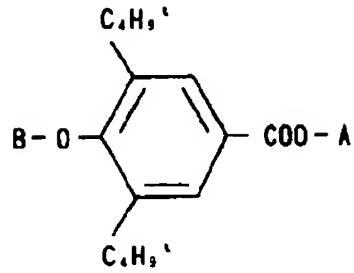
11

(a-13)

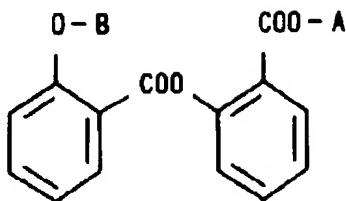


12

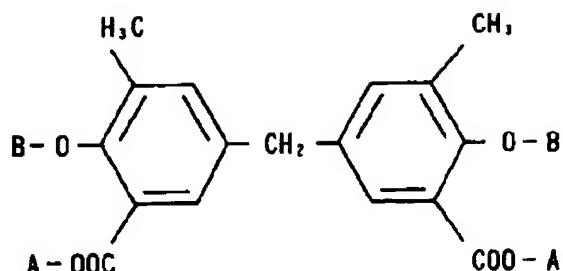
(a-14)



(a-15)



(a-16)

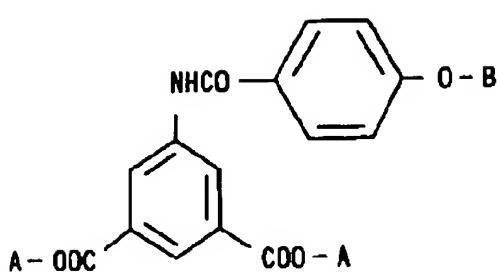


【0021】

【化4】

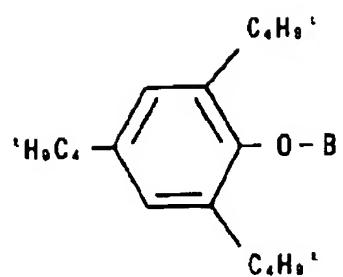
13

(a-17)



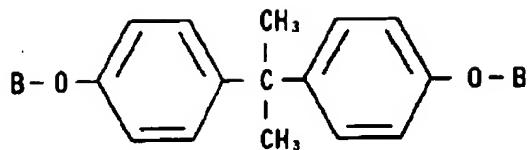
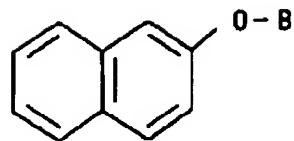
14

(a-18)

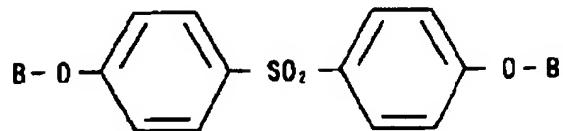


(a-19)

(a-20)



(a-21)



【0022】

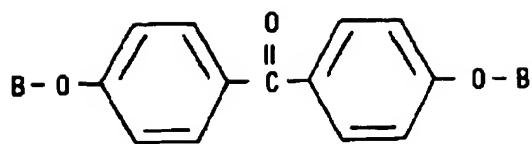
【化5】

(9)

特開平5-94017

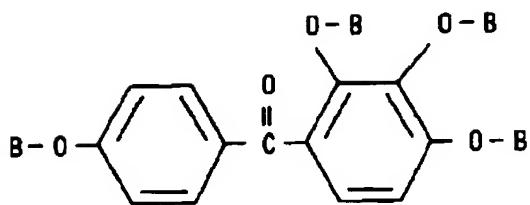
15

(a-22)



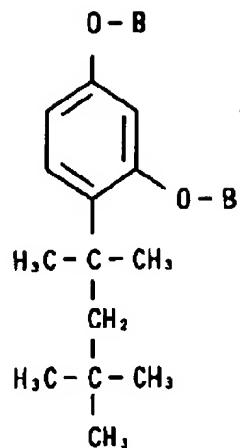
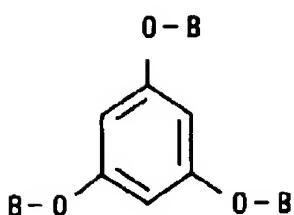
16

(a-23)



(a-25)

(a-24)



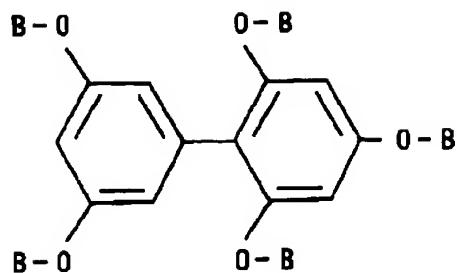
【0023】

【化6】

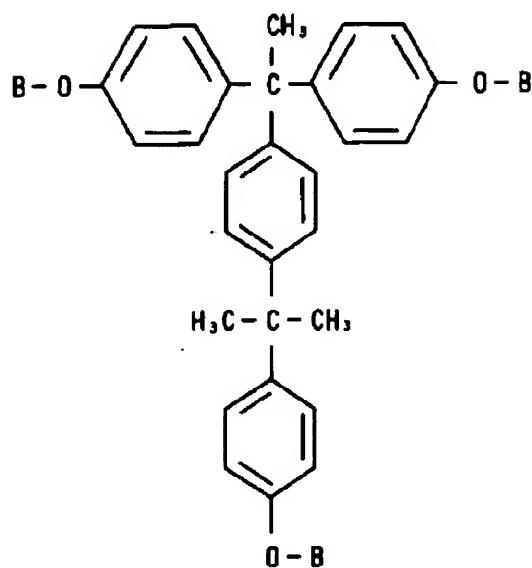
17

(a - 26)

18



(a - 27)

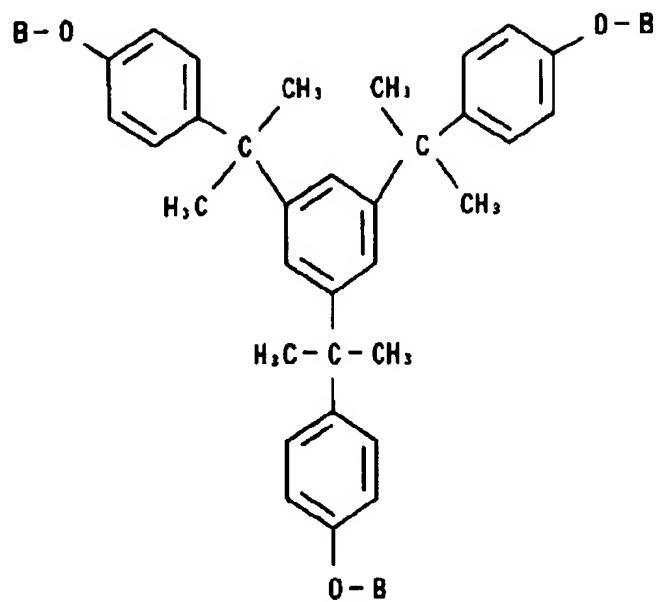


【0024】

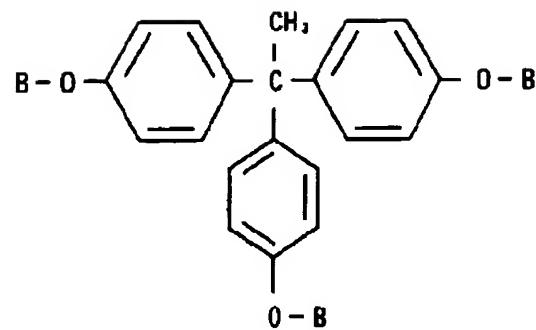
【化7】

19
(a-28)

20



(a-29)

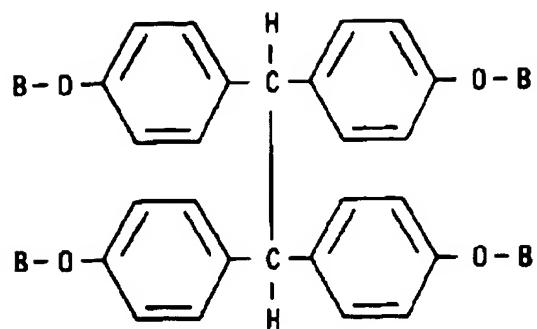


【0025】

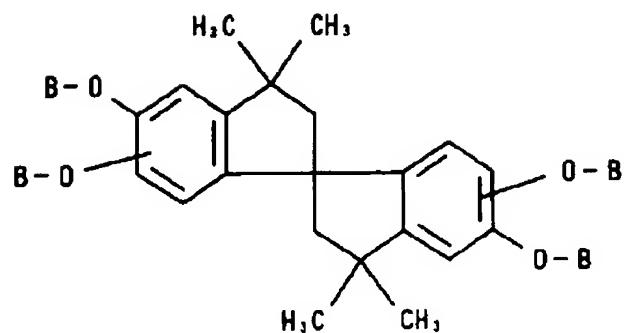
【化8】

21
(a-30)

22



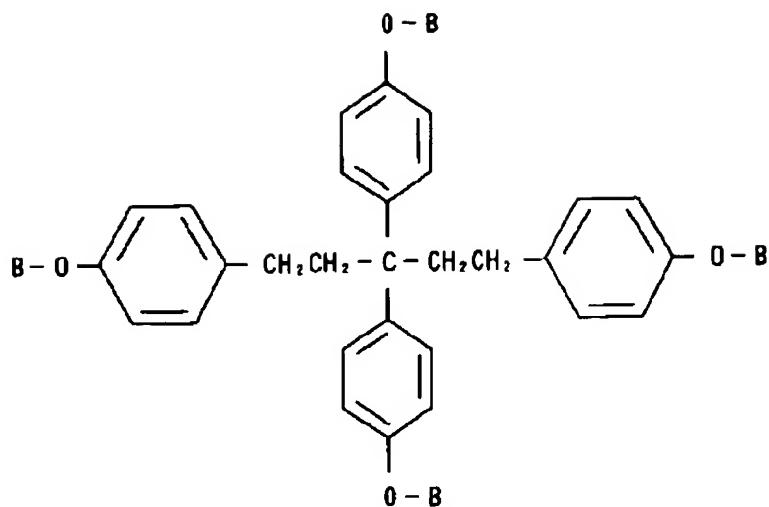
(a-31)



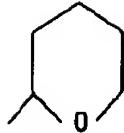
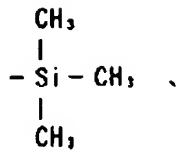
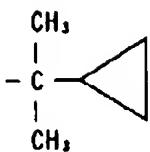
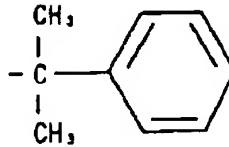
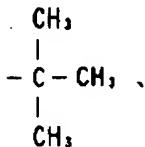
【0026】

【化9】

(a-32)



ここで式中 A は H 又は、



基を示し、

B は A 又は $-\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{C} - \text{O} - \text{A} \end{matrix}$ 基を示す。但し、同一分子中少なくとも

1 個は H ではない。

【0027】また、本発明の感光性組成物における成分(a)の含有量は、固型分で0.5～80wt%、好ましくは3～70wt%、更に好ましくは5～50wt%である。

成分(b) (ジスルホン化合物)

本発明に使用される成分(b)は一般式(I)で表わされるジスルホン化合物である。この一般式(I)において、アルキル基としては直鎖、分枝または環状のものであり、好ましくは炭素原子数が約1ないし約10のものである。具体的には、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などが含まれる。また、置換アルキル基は、上記のようなアルキル基に例えば塩素原子のようなハロゲン原子、例えばメトキシ基のような炭素原子数1～6個のアルコキシ基、例えばフェニル基のようなアリール基、例えばフェノキシ基

40

のようなアリールオキシ基などの置換したものが含まれ、具体的にはモノクロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、2'-ブロモエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、フェニルメチル基、ナフチルメチル基、フェノキシメチル基などが挙げられる。

【0028】アルケニル基は例えばビニル基であり、置換アルケニル基は、ビニル基に例えばメチル基のようなアルキル基、例えばフェニル基のようなアリール基などの置換したものが含まれ、具体的には1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、1,2-ジメチルビニル基、2-フェニルビニル基、2-(p-メチルフェニル)ビニル基、2-(p-メトキシフェニル)ビニル基、2-(p-クロロフェニル)ビニル基、2-(o-クロロフェニル)ビニル基などが挙げられる。

【0029】また、アリール基は単環あるいは2環のも

50

のが好ましく、例えばフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基などが挙げられる。置換アリール基は上記のようなアリール基に、例えばメチル基、エチル基などの炭素原子数1～6個のアルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基などの炭素原子数1～6個のアルコキシ基、例えば塩素原子などのハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミド基、イミド基、シアノ基などが置換したものが含まれ、具体的には4-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-フェニルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、2-カルボキシフェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-クロロ-1-ナフチル基、5-ニトロ-1-ナフチル基、5-ヒドロキシ-1-ナフチル基、6-クロロ-2-ナフチル基、4-ブロモ-2-ナフチル基、5-ヒドロキシ-2-ナフチル基などがあげられる。

【0030】本発明で用いられる一般式(I)で表わされるジスルホン化合物は、ジー. シー. デンサー, ジュニア. ら著「ジャーナル オブ オルガニックケミストリー」(G. C. Denser, Jr. ら著、「Journal of Organic Chemistry」) 31, 3418～3419 (1966) 記載の方法、テー. ピー. ヒルドイッチ著「ジャー

ナル オブ ザ ケミカル ソサイアティ」(T. P. Hilditch著「Journal of the Chemical Society」) 93, 1524～1527 (1908) 記載の方法、あるいはオー. ヒンズベルク著「ベリヒテ デア ドイチエン ヘミシエ ゲゼルシヤフト」(O. Hinsberg 著、「Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft」) 49, 2593～2594 (1916) 記載の方法等にしたがい合成できる。すなわち、硫酸水溶液において、硫酸コバルトを用い、一般式(II)で示されるスルフィン酸より合成する方法、キサントゲン酸エチルを用い、一般式(III)で示されるスルホン酸クロリドより合成する方法、あるいは塩基性条件下、一般式(II)で示されるスルフィン酸と一般式(III)で示されるスルホン酸クロリドとを反応させ合成する方法等が挙げられる。

【0031】



(ここで、 R^1 および R^2 は一般式(I)で定義された R^1 および R^2 と同一の意味である。)

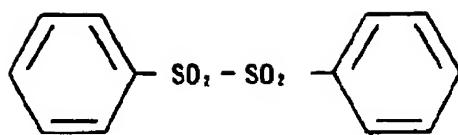
以下に本発明に使用される一般式(I)で示される具体的な化合物を例示する。

【0032】

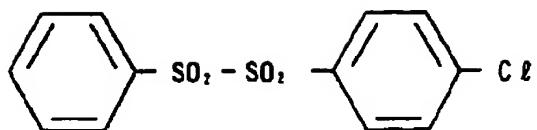
【化10】

27
(1-1)

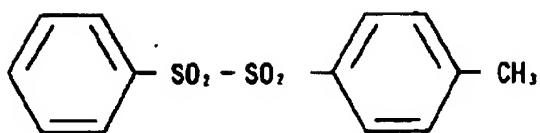
28



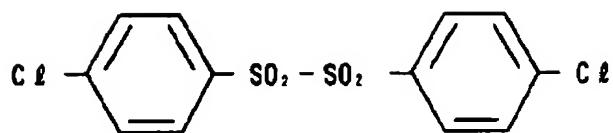
(1-2)



(1-3)



(1-4)



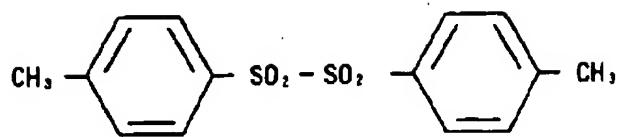
【0033】

【化11】

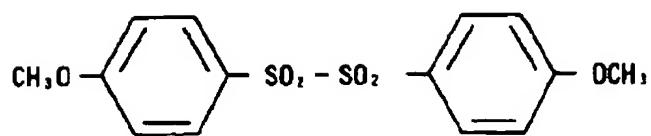
29

(1-5)

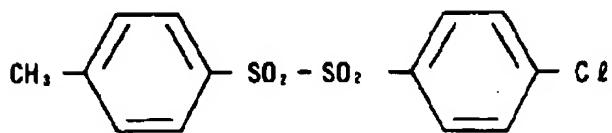
30



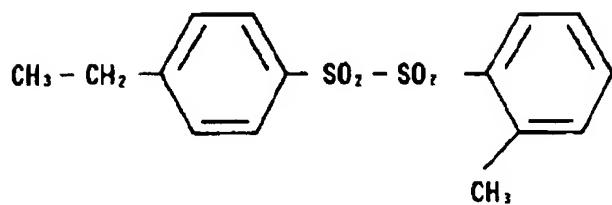
(1-6)



(1-7)



(1-8)

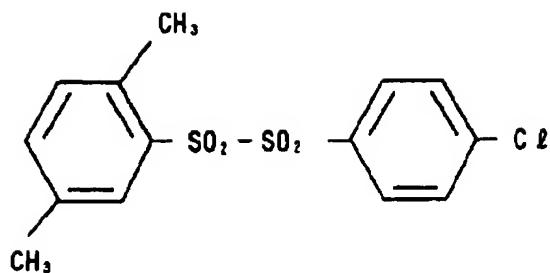


【0034】

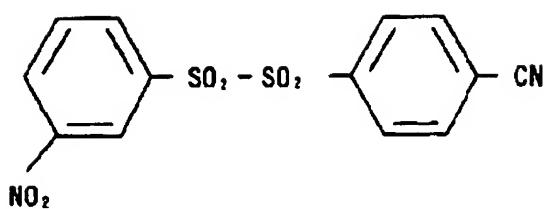
【化12】

31
(I - 9)

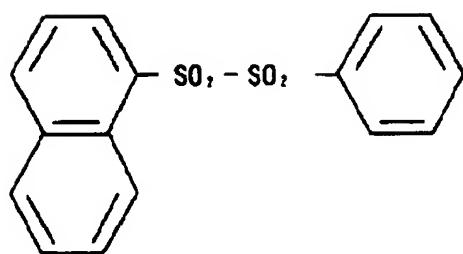
32



(I - 10)



(I - 11)

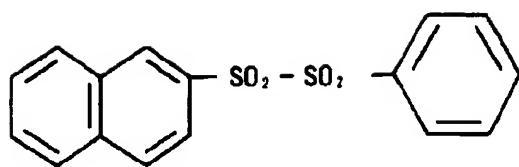


【0035】

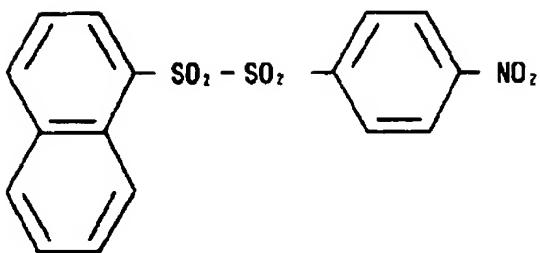
【化13】

33
(1-12)

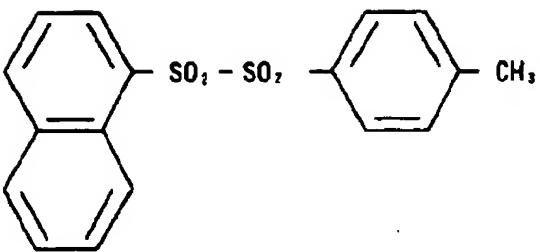
34



(1-13)



(1-14)

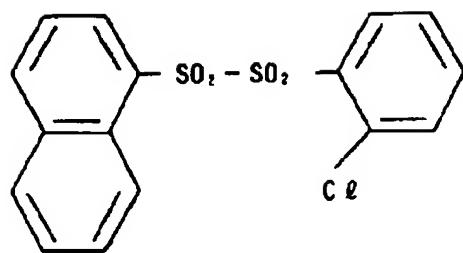


【0036】

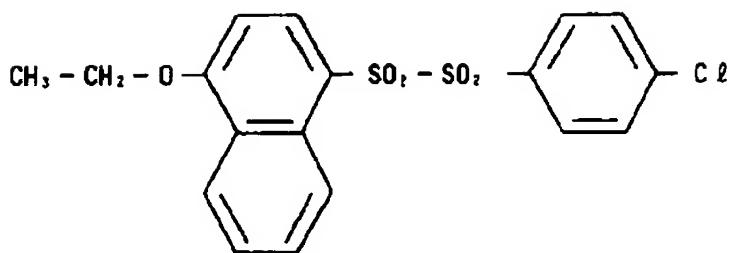
【化14】

35
(I-15)

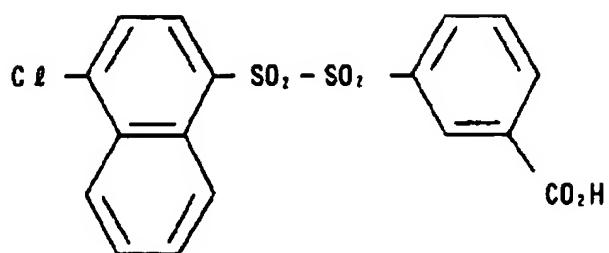
36



(I-16)



(I-17)

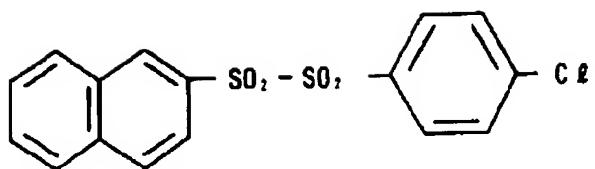


【0037】

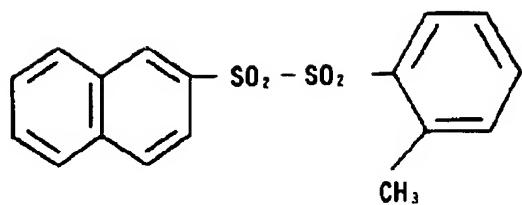
【化15】

37
(1-18)

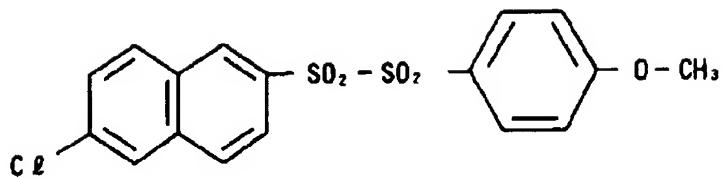
38



(1-19)



(1-20)



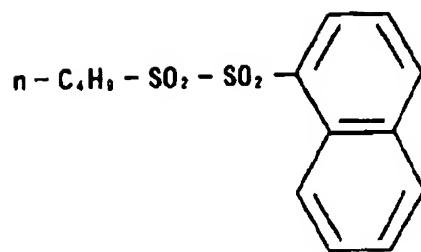
【0038】

【化16】

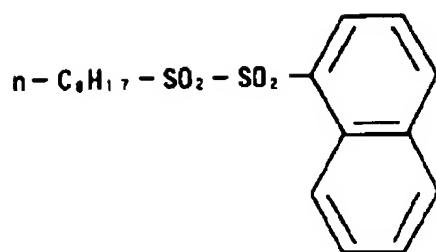
39

40

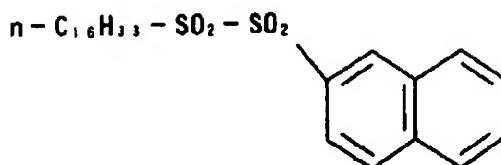
(I-21)



(I-22)



(I-23)

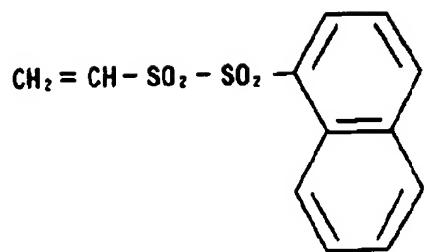


【0039】

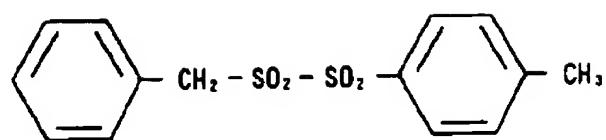
【化17】

41
(I - 24)

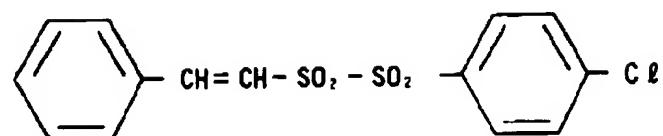
42



(I - 25)



(I - 26)

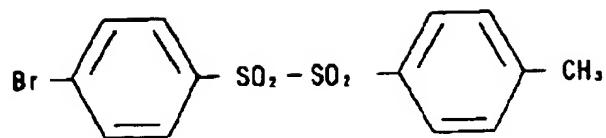


【0040】

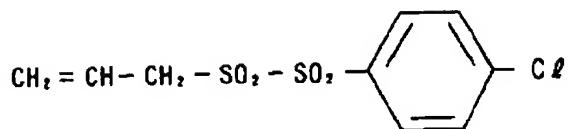
【化18】

43
(1-27)

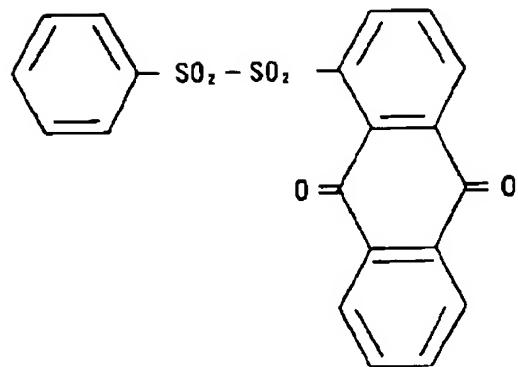
44



(1-28)



(1-29)

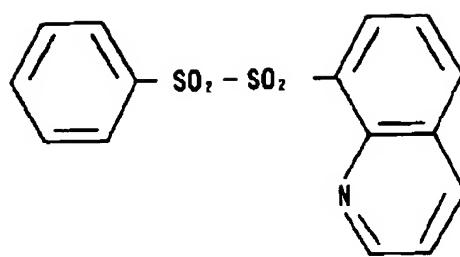


【0041】

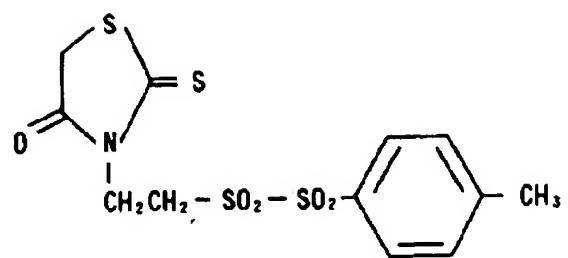
【化19】

45
(1-30)

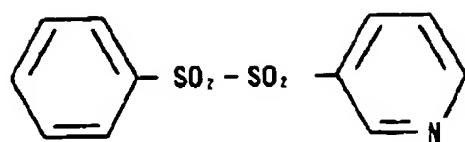
46



(1-31)

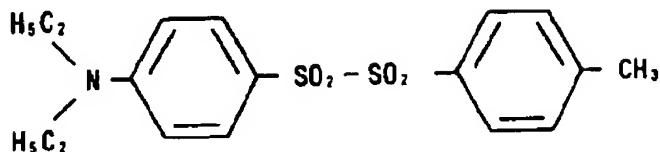
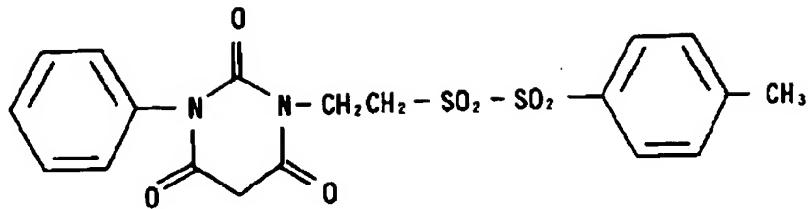


(1-32)



【0042】

【化20】



【0043】本発明の感光性組成物における、一般式(I)のジスルホン化合物の含有量は固型分で0.01～20wt%、好ましくは0.5～15wt%、更に好ましくは1～10wt%である。

成分(c) (アルカリ可溶性樹脂)

本発明のポジ型感光性組成物に使用されるアルカリ可溶性樹脂は、好ましくはフェノール性水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、N-スルホニルウレタン基、活性メチレン基等のpKa 1.1以下の酸性水素原子を有するポリマーである。好適なアルカリ可溶性ポリマーとしては、ノボラック型フェノール樹脂、具体的にはフェノールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、キシレノール-ホルムアルデヒド樹脂、またこれらの共縮合物などがある。更に特開昭50-125806号公報に記されている様に上記のようなフェノール樹脂と共に、t'-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3～8のアルキル基で置換されたフェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併用してもよい。またN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのようなフェノール性ヒドロキシ基含有モノマーを共重合成分とするポリマー、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、m-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール等の単独又は共重合のポリマー、更にまたはこれらのポリマーを部分エーテル化、部分エステル化したポリマーも使用できる。

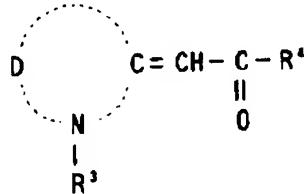
【0044】更に、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーを共重合成分とするポリマー、特開昭61-267042号公報記載のカルボキシル基含有ポリビニルアセタール樹脂、特開昭63-124047号公報記載のカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂も好適に使用される。更にまた、N-(4-スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-フェニルスルホニルメタクリルアミド、マレイミドを共重合成分とするポリマー、特開昭63-127237号公報記載の活性メチレン基含有モノマーも使用できる。

【0045】これらのアルカリ可溶性ポリマーは單一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。本発明の感光性組成物における成分(c)の含有量は、感光性組成物全固形分に対し、5～99.49wt%、好ましくは10～95wt%、更に好ましくは30～90wt%の範囲である。(a)、(b)、及び(c)の化合物からなる本発明の感光性組成物は、上記(a)、(b)、及び(c)の含有量の範囲で使用されるが、該組成物の1μmの皮膜の光学濃度が、248nmで1.4以下、好ましくは1.3以下、更に好ましくは1.0以下になるように組み合わせられ、且つ248nm光照射により248nmの光学濃度が未照射時の値よりも低下することを特徴としている。

(その他の好ましい成分) 本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤及び光分解効率を増大させる化合物(所謂増感剤)などを含有させることができる。

【0046】このような増感剤としては、ベンゾイン、50 ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテ

ル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9, 10-アントラキノン、2-エチル-9, 10-アントラキノン、2-t-ブチル-9, 10-アントラキノン、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシカントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルp-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)*



*ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンズアントロンなどをあげることができる。これらの化合物のうち、ミヒラーケトンを用いた場合が特に好ましい。

【0047】さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公昭51-48516号公報中に記載されている下記一般式(IV)で表わされる化合物があげられる。

【0048】

【化21】

(IV)

【0049】式中、R³はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など)、または置換アルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基など)を表わす。R⁴はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基など)、またはアリール基(例えば、フェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など)を表わす。

【0050】Dは通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えば、ベンゾチアゾール類(ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール類(α-ナフトチアゾール、β-ナフトチアゾールなど)、ベンゾセレナゾール類(ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール類(α-ナフトセレナゾール、β-ナフトセレナゾールなど)、ベンゾオキサゾール類(ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール類(α-ナフトオキサゾール、β-ナフトオキサゾールなど)を表わす。

【0051】一般式(IV)で表わされる化合物の具体例としては、これらD、R³およびR⁴を組合せた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。従って、これら公知のものから適宜選択して使用することができる。更に、本発明における好ましい増感剤としては、米国特許第4,062,686号記載の増感剤、例えば、2-[ビス(2-フロイル)メチレン]-3-メチルベンゾチアゾリン、2-[ビス(2-チエノイル)メチレン]-3-メチルベンゾチアゾリン、2-[ビス(2-フロイル)メチレン]-3-メチルナフト[1, 2-d]チアゾリンなどが挙げられる。

20

30

30

40

40

50

【0052】また、着色剤として染料を用いることができるが、好適な染料としては油溶性染料及び塩基性染料がある。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#130、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上、オリエント化学工業株式会社製)クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)などをあげることができる。

【0053】本発明の組成物中には、更に感度を高めるために環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るために焼出し剤、その他のフィラーなどを加えることができる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているように無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ-△⁴-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、α-フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメリット酸等がある。これらの環状酸無水物を全組成物中の固形分に対して1から15重量%含有させることによって感度を最大3倍程度に高めることができる。露光後直ちに可視像を得るために焼出し剤としては露光によって酸を放出する感光性化合物と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には特開昭50-36209号公報、特開昭53-8128号公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニドと塩形成有機染料の組合せや特開昭53-36223号公報、特開昭54-74728号公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。

(溶媒) 本発明のポジ型感光性組成物を、半導体等のレ

ジスト材料用として使用する場合は、溶媒に溶解したままで使用する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-ブロパノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-ブロビルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン、酢酸エチルなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。そして上記成分中の濃度（添加物を含む全固形分）は、2～50重量%である。

（活性光線又は放射線） 本発明の感光性組成物の露光に用いられる活性光線の光源としては例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などがある。放射線としては電子線、X線、イオンビーム、遠紫外線などがある。好ましくはフォトレジスト用の光源として、g線、i線、Deep-UV光が使用される。また高密度エネルギービーム（レーザービーム又は電子線）による走査又はパルス露光も本発明の感光性組成物の露光に使用することができる。このようなレーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザーなどが挙げられる。

（現像液） 本発明のポジ型感光性組成物に対する現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ剤及びテトラアルキルアンモニウムOH塩などの有機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%になるように添加される。

【0054】また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じ界面活性剤やアルコールなどの有機溶媒を加えることもできる。

【0055】

【発明の効果】 本発明のポジ型感光性組成物は、高感度を有し、Deep-UV硫酸の短波長光源に対する適性があり、解像力に優れている。

【0056】

【実施例】 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

実施例1

分子量が3380でメタ/パラ（m/p）仕込比が50/50であるメターパラクレゾールノボラック樹脂2gとI-14で示される構造を有するジスルホン化合物0.2gを6.0gのジメチルアセトアミド（以後DMAcと略記する）に溶解したのち、0.4μmのポアサイズをもつメンブランフィルターで濾過し、感光性組成物を得た。この組成物の光学濃度を測定したところ、248nmの波長において未露光時は約1.2μm⁻¹程度であるが、露光後は約0.9μm⁻¹に低下していた。前記感光性組成物をヘキサメチルジシラザン処理を施した3インチペアシリコン上に塗布し、100℃に保持したホットプレート上で90秒間プリペークを行ない、約8000Åの膜厚を有する塗膜を形成した。露光には低圧水銀灯を光源として254nmの波長の遠紫外光を透過するバンドパスフィルターを取り付けたキャノン製PLA501Fコンタクトアライナを用いた。コンタクトモードで露光後、濃度が約1.43%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（以後TMAHと略記する）で60秒間パドル現像を行なった。この結果、残膜率が95%のポジ画像が得られた。

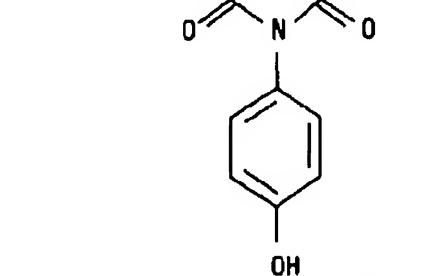
【0057】Eta感度はおよそ50mJ/cm²であり、解像力は0.75μm L/Sであった。

実施例2

分子量が3400のm/p仕込比が50/50であるメターパラクレゾールノボラック樹脂と分子量約8000の

【0058】

【化22】



【0059】なるアルカリ可溶性樹脂とを、60:40の割合で混合し、（それぞれ、1.2g及び0.8g）、I-7で示される構造を有するジスルホン化合物を0.2g（樹脂に対し10%）添加した。溶剤には、7.9gのDMAcを用いた。完全に溶解したのち実施例1と同様に0.4μmのメンブランフィルターで濾過して感光性組成物を得た。この組成物の光学濃度は、248nmの波長においては、未露光時約1.0μm⁻¹、露光後0.8μm⁻¹に低下した。実施例1と同様にしてシリコンウェハー上に約8000Åの塗膜を形成した。露光後、濃度が1.19%のTMAH水溶液を現像液として45秒のパドル現像を行なった。この結果残膜率が約90%のポジ画像が得られた。

れた。

【0060】解像力は0.75 μm L/Sで、Eta感度は約30 mJ/cm^2 であった。

実施例3

分子量が約6000のm/p=60/40仕込み比のメターパラクレゾールノボラック樹脂1.8と、化合物例(a-4) (A= $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$) の化合物0.8g及びI-16で示される構造を有するジスルホン化合物0.12gを7.5gのDMAcに溶解し、0.4 μm のメンプランフィルターで濾過して感光性組成物を得た。この組成物の光学濃度は24.8 mM で未露光時約0.93 μm^{-1} 露光時0.81 μm^{-1} に減少した。実施例1と同様にして、シリコンウェハー上に塗膜形成を行ない、8000 Åの膜を得た。実施例1で述べた露光装置を使い露光後、1.19%のTMAH水溶液を現像液として45秒のパドル現像を行なった。この結果残膜率が92%のポジ画像を得た。0.7 μm L/Sを解像した。Eta感度は25 mJ/cm^2 であった。

実施例4

実施例3で用いたジスルホン化合物I-16のかわりに

I-13で示される構造を有するジスルホン化合物を使い、添加量を0.3gとして、感光性組成物を得た。24.8 mM での光学濃度を測定したところ、未露光時、約1.1 μm^{-1} であったが、露光により0.92 μm^{-1} に減力した。

【0061】画像形成能を、実施例1と同様の操作で1.19%のTMAH水溶液を現像液として評価した。0.8 μm L/Sを解像しEta感度は7.5 mJ/cm^2 であった。

実施例5~10

化合物例(a-27) (B= $-\text{COO-C}_6\text{H}_5$) の化合物(B)を、表1に示すような組成で、m/pクレゾールノボラック樹脂(A) (m/p=50/50、重量平均分子量=6000) 及びジスルホン化合物(C)と混合し感光性組成物を調製した。実施例1に示すような手順で塗布、露光を行い、露光後90℃で90秒間ポストペークを行った。更に実施例1と同様に現像を行ない画像形成能を調べた。

【0062】その結果下表に記すような結果が得られた。いずれの場合も、マスクの最小寸法0.7 μm を解像した。

実施例	Eta (mJ/cm^2)	解像度 (μm)	残膜率 (%)
5	20	0.7	91.0
6	35	0.7	92.0
7	40	0.7	93.0
8	25	0.7	89.0
9	30	0.7	89.0
10	35	0.7	91.0

実施例	(C) ジスルホン 化合物	組成比		光学濃度 μm^{-1}		現像液	現像時間 (秒)
		(A)/(B)	(B)/(C)	未露光	露光		
5	I-11	80/20	8/1	1.05	0.99	TMAH 2.38%	30
6	"	70/30	"	0.95	0.88	"	30
7	"	60/40	"	0.88	0.78	"	40
8	I-15	80/20	"	1.07	1.01	TMAH 1.67%	30
9	"	70/30	"	0.99	0.90	"	40
10	"	60/40	"	0.90	0.78	"	40